



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

28  
0 000 194  
A1

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(12)

(21) Anmeldenummer: 78100239.9

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 07 C 127/22

(21) Anmeldenummer: 25.06.78

(30) Priorität: 02.07.77 DE 2729990

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.01.79 Patentblatt 79/01

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL SE

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
Bayerwerk,  
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72) Erfinder: König, Klaus, Dr.,  
Heymannstrasse 50,  
D-5090 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: Reichmann, Wolfgang, Dr.,  
Vohwinkelallee 19,  
D-4000 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: Pedain, Josef, Dr.,  
Haferkamp 6,  
D-5000 Köln 80 (DE)

(64) Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Allophanaten.

(57) Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Allophanaten durch Umsetzung von Urethangruppen aufweisenden organischen Verbindungen mit organischen Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, in Gegenwart von starken, mit aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Isocyanaten ein gemischtes Carbamidsäureanhydrid bildenden Säuren durchführt.

Die Allophanatpolyisocyanate können zur Herstellung Polyurethan-Schaumstoffen, Elastomere, Duromeren, Beschichtungen, Verklebungen und Lackierungen eingesetzt werden.

EP 0 000 194 A1

Croydon Printing Company Ltd.

BEST AVAILABLE COPY

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Wr/bc

Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden  
Allophanaten

In der britischen Patentschrift Nr. 994 890 wird ein Verfahren zur Herstellung von organischen Polyisocyanaten beschrieben, bei dem Urethanisocyanate der allgemeinen Formel



- 5 in der
- R' einen mono- oder polyvalenten organischen Rest einer mono- oder polyfunktionellen Hydroxylverbindung,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
- R einen bifunktionellen organischen Rest bedeutet,
- 10 mit überschüssigen Diisocyanaten entweder rein thermisch oder in Gegenwart von Metallcarboxylaten, Metallchelaten oder tertiären Aminen als Katalysator zur Reaktion gebracht werden, bis der eintretende NCO-Abfall einer vollständigen Umsetzung der vorhandenen Urethangruppen mit Isocyanat-
- 15 gruppen entspricht. Die exakte Konstitution der Reaktionsprodukte kann gemäß der Lehre der britischen Patentschrift nicht mit Sicherheit angegeben werden. Aus den gemessenen

NCO-Werten der Reaktionsgemische bzw. der daraus isolierten Endprodukte wird geschlossen, daß diese im wesentlichen Allophanatpolyisocyanate darstellen. Bei der genaueren analytischen Kontrolle der nach der Lehre der britischen Patentschrift erhaltenen Produkte durch IR-Spektroskopie und insbesondere gelchromatographische Untersuchung wird jedoch gefunden, daß ein beträchtlicher Teil aus Isocyanuratpolyisocyanaten und Urettdionpolyisocyanaten besteht, die durch als Nebenreaktionen ablaufende Dimerisierung und Trimerisierung der NCO-Gruppen entstehen. Wird nun die Reaktion nach Erreichen des für vollständige Allophanatisierung errechneten NCO-Gehaltes abgestoppt, so bleibt für jede durch Nebenreaktion abreagierte NCO-Gruppe eine Urethangruppe unumgesetzt im Reaktionsgemisch zurück.

- 15 Das Auftreten von Trimerisierung und Dimerisierung als Nebenreaktionen bei den Umsetzungen nach der Lehre der britischen Patentschrift 994 890 ist nicht überraschend, da bei Abwesenheit von Katalysatoren bis zum Abfall des NCO-Gehaltes auf den für vollständigen Umsatz der Urethangruppen berechneten Wert lange Reaktionszeiten bei relativ hohen Temperaturen (z.B. 24 Stunden bei 130 bis 135°C in Beispiel 1, Seite 3, Zeilen 49 bis 51) benötigt werden und die Bildung von Isocyanuraten aus Allophanaten und Isocyanaten bzw. Dimerer dieser Isocyanate literaturbekannt ist (J.C. Kogon, Journ.Am.Chem.Soc., Vol. 78, 1956, Seiten 4911 bis 4914).

Die Verwendung von Katalysatoren gestattet zwar eine starke Erniedrigung der Reaktionstemperatur (s. 2, Zeilen 92 bis 95),

jedoch ist seit langem bekannt, daß die beschriebenen Katalysatoren (Metallcarboxylate, Metallchelate, tertiäre Amine) hervorragende Dimerisierungs- und Trimerisierungskatalysatoren für Isocyanate sind, so daß das Auftreten solcher Nebenreaktionen in beträchtlichem Ausmaß bei der Umsetzung von Urethangruppen mit Isocyanaten zu Allophanaten durchaus erklärlich wird.

Die gemäß Verfahren der GB-PS 994 890 nicht auszuschließenden Nebenreaktionen zu dimeren bzw. trimeren Polyisocyanaten führen zu Reaktionsgemischen, die sich von den entsprechenden reinen Allophanat-Polyisocyanaten insbesondere durch eine schlechtere Verträglichkeit mit zahlreichen Polyhydroxylverbindungen, insbesondere mit Polyhydroxypolyacrylaten, wie sie bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen als Reaktionspartner für die Polyisocyanate herangezogen werden, unterscheiden.

Das Problem der Herstellung von reinen Allophanat-Polyisocyanaten, d.h. von Allophanat-Polyisocyanaten, welche nicht mit dimeren und insbesondere trimeren Polyisocyanaten "verunreinigt" sind wurde auch schon in den DT-AS'en 2 009 179 bzw. 2 040 645 angesprochen. Bei den Verfahren dieser Veröffentlichungen geht es jedoch um die Herstellung von aromatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisenden Allophanatpolyisocyanaten, die gemäß der Lehre der genannten Vorveröffentlichungen dann frei von den genannten Nebenprodukten erhalten werden können, wenn die zum Allophanatpolyisocyanat führende Additionsreaktion in Gegenwart von alkylierend wirkenden Substanzen (DT-AS 2 009 179), sowie gegebenenfalls in Gegenwart von bestimmten Metallverbindungen als Katalysatoren (DT-AS 2 040 645) durchgeführt wird. Die Verfahren

der DT-AS'en 2 009 179 und 2 040 645 sind jedoch für die Herstellung von Allophanatpolyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen ungeeignet. So sinkt der Isocyanatgehalt eines Reaktionsgemischs aus einem Urethan und einem aliphatischen Polyisocyanat bei 160-170°C während 50 Stunden nur unwesentlich ab. Im Falle der gleichzeitigen Mitverwendung von Metallkatalysatoren gemäß DT-AS 2 040 645 wurde bei 110-120°C im Verlauf von 35 Stunden nur eine 66 %ige Umsetzung beobachtet. Das Reaktionsgemisch hatte sich dabei sehr stark verfärbt. Gemäß Stand der Technik steht somit kein brauchbares Verfahren zur Herstellung von reinen, hellfarbigen Allophanatpolyisocyanaten mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen zur Verfügung.

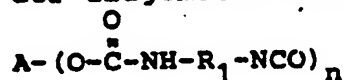
15 Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein derartiges Verfahren zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß man die Umsetzung zwischen aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanaten und Urethangruppen aufweisenden Verbindungen in Gegenwart von bestimmten, nachstehend näher beschriebenen Säuren durchführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisenden Allophanaten durch Umsetzung von Urethangruppen aufweisenden organischen Verbindungen mit organischen Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

von starken, mit aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Isocyanaten ein gemischtes Carbamidsäureanhydrid bildenden Säuren durchführt.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden als Ausgangsmaterialien
- 5 beliebige Urethangruppen und gegebenenfalls aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisende, ansonsten unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Verbindungen eingesetzt. Diese Verbindungen werden im allgemeinen durch Umsetzung von Isocyanaten mit alkoholischen
- 10 oder auch phenolischen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen erhalten. Es ist jedoch auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren solche Urethane einzusetzen, die beispielsweise durch Umsetzung von Chlorameisensäureestern mit primäre Aminogruppen aufweisenden Aminen oder auf beliebig an-
- 15 derem Wege erhalten worden sind. Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Ausgangsmaterialien in situ aus Phenolen oder Alkoholen und überschüssigen Mengen an aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanaten hergestellte Urethane eingesetzt.
- 20 Das bei dieser Umsetzung erhaltene Reaktionsgemisch enthält dann bereits die zweite Hauptkomponente des erfindungsgemäßen Verfahrens, das aliphatische bzw. cycloaliphatische Polyisocyanat, welches bei der Urethanherstellung im Überschuß eingesetzt worden war. Zu den bevorzugten, beim
- 25 erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterialien einzusetzenden Urethangruppen aufweisenden Verbindungen gehören solche der allgemeinen Formel



in welcher

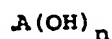
- 30 A für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der

Hydroxylgruppen aus einer n-wertigen organischen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung erhalten wird, welcher von den Hydroxylgruppen abgesehen gegenüber Isocyanatgruppen inert ist,

5  $R_1$  für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen erhalten wird und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

10 Entsprechend diesen Ausführungen werden die bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Urethane der genannten allgemeinen Formel vorzugsweise durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen der Formel



15 mit Diisocyanaten der Formel



erhalten, wobei pro Mol der Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung vorzugsweise mindestens n Mol des Diisocyanats zum Einsatz gelangen. Es ist jedoch auch möglich, bei dieser, zu den Urethangruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien des erfindungsgemäßen Verfahrens führenden Umsetzung pro 20 Mol der Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung  $A(OH)_n$  weniger als n Mole eines Diisocyanats einzusetzen, d.h. die Menge des Diisocyanats so zu bemessen, daß sie im 25 Bereich zwischen 0,5 n und 1 n Mol pro Mol der Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung liegt. In diesem Falle würden wegen der eintretenden Kettenverlängerungsreaktion

Über Urethangruppen mehr als n Urethangruppen aufweisende Ausgangsmaterialien entstehen. Ebenfalls möglich wäre der Einsatz von Urethangruppen aufweisenden Verbindungen, die durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen  $A(OH)_n$  mit Monoisocyanaten und/oder höher als difunktionellen Polyisocyanaten gegebenenfalls im Gemisch mit Diisocyanaten erhalten worden sind, und welche gegebenenfalls keine freien Isocyanatgruppen aufweisen.

Die Herstellung der Urethangruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt nach den altbekannten Methoden der Polyurethanchemie; d.h. insbesondere durch einfaches Erhitzen der Ausgangsmaterialien auf 40 bis 150°, vorzugsweise 50 bis 100°C.

Als Polyhydroxylverbindungen  $A(OH)_n$  können sowohl Phenole wie z.B. Phenol,  $\alpha$ -Naphthol, Kresol, Resorcin oder Trihydroxybenzole als auch alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende organische Verbindungen eingesetzt werden. Derartige alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen sind gegenüber den beispielhaft genannten Phenolen bevorzugt.

Zu diesen bevorzugten alkoholischen Hydroxylverbindungen  $A(OH)_n$  gehören

1. Niedermolekulare, gegebenenfalls Ätherbrücken aufweisende 1-4-wertige aliphatische Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 32-250 wie z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, isomere Butanole, Allylalkohol, Pentanole, Hexanole und Heptanole, 2-Äthylhexanol, Fettalkohole mit 10-20 Kohlenstoffatomen, Äthandiol,



Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3 und -1,4,  
 Pentandiol-1,5, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und -2,5,  
 3-Methylpentandiol-1,5, 2-Methyl-2-propyl-propandiol-1,3,  
 2,2-Diäthyl-propandiol-1,3, 2-Äthylhexandiol-1,3, 2,2,4-  
 5 Trimethylpentandiol-1,3, Trimethylhexandiol-1,6, Decan-  
 diol-1,10, Dodecandiol-1,12, 2-Butandiol-1,4, 2-Methylen-  
 propandiol-1,3, Glyzerin, Butantriol, 2-Hydroxymethyl-  
 2-methylpropandiol-1,3, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylol-  
 äthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Äthylenglykol-  
 10 monoalkyl- oder -aryläther, Propylenglykol-monoalkyläther,  
 Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol.

2. Cycloaliphatische 1-4-wertige Alkohole des Molekular-  
 gewichtsbereichs 88-250, wie z.B. Cyclopentanol, Cyclo-  
 hexanol, Methylcyclohexanol, Trimethylcyclohexanol, 4-  
 15 tert.-Butylcyclohexanol, Menthol, Borneol und Isoborne-  
 ol, 2-Hydroxydecalin, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexan-  
 diol, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan,  
 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclo-  
 hexyl)-methan, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)-propan,  
 20 2-Methyl-2,4-bis(4-hydroxycyclohexyl)-pentan, Furfuryl-  
 und Tetrahydrofurfurylalkohol, Bis-hydroxymethylnorbor-  
 nan, Dihydroxymethyl-tricyclodecan.

3. Araliphatische 1-4-wertige Alkohole des Molekularge-  
 wichtsbereichs 103-300, wie z.B. Benzylalkohol, Phenyl-  
 25 äthylalkohol, 3-Phenylpropanol oder 4,4'-Di-(2-hydroxy-  
 äthyl)-diphenylmethan oder

4. 1-4 Hydroxylgruppen aufweisende Polythioäther, Polyace-  
 tale, Polycarbonate oder insbesondere Polyester bzw.

Polyäther der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Art mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 5000, vorzugsweise 300 bis 2000. Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungs-  
5 produkte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechen-  
10 de Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome,  
15 substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäurean-  
20 hydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren,  
25 Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol(1,4-bis-hydroxy-  
30 methylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin,

Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Auch Polyester aus Lactonen, z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

- Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden eine bis vier
- 10 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ , oder durch Anlagerung dieser
- 15 Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Phenole, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan hergestellt.
- 20 Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren oder Formaldehyd angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester
- 25 oder Polythioäther-polyacetale.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxyäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren

Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

- 10 Die unter 1. genannten einfachen aliphatischen Alkohole, sowie die unter 4. genannten Polyester- bzw. Polyätherpolyole werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend  
15 genannten Hydroxylverbindungen eingesetzt werden. Dies ist sogar eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, da durch den Einsatz eines Gemisches von Hydroxylverbindungen unterschiedlicher Funktionalität, die Funktionalität des Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanats in gewünschter Weise variiert werden  
20 kann.

Zur Herstellung der als Ausgangsmaterialien des erfindungsgemäßen Verfahrens dienenden Urethangruppen aufweisenden Verbindungen, sowie als Reaktionspartner für diese Urethan-  
25 gruppen aufweisenden Verbindungen kommen erfindungsgemäß vorzugsweise Diisocyanate der Formel



zum Einsatz, wobei

- 5  $R_2$  für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 6 bis 10, Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen Xylylenrest steht.

Beispiele derartiger Isocyanate sind Xthylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Undeca-  
 10 methylendiisocyanat, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanato-  
 hexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyliso-  
 cyanat, 1,3-Diisocyanato-cyclobutan, 1,4-Diisocyanato-  
 cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1,2-  
 Bis-(isocyanatomethyl)-cyclobutan, Trimethylhexan-1,6-  
 diisocyanat, 1,11-Diisocyanatoundecan, 3-Isocyanatomethyl-  
 15 3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat, 4,4'-Cyclohexandiiso-  
 cyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 1,2-Bis-  
 (isocyanatomethyl)-cyclobutan, Bis-isocyanatomethyl-  
 norbornan (Isomerengemisch), 3(4), 8(9)-Diisocyanatomethyl-  
 tricyclo-(5.2.1.0.<sup>2.6</sup>)-decan oder p-Xylylendiisocyanat.  
 20 Sowohl bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzuset-  
 zenden Urethangruppen aufweisenden Verbindungen als auch  
 als deren Reaktionspartner werden derartige Diisocyanate  
 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Hexamethylendiisocya-  
 nat.

- 25 Bei der Herstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden  
 Urethangruppen aufweisenden Verbindungen, nicht jedoch als  
 deren Reaktionspartner beim erfindungsgemäßen Verfahren  
 können auch Monoisocyanate wie z.B. n-Hexylisocyanat oder  
 Cyclohexylisocyanat verwendet bzw. mitverwendet werden,

obwohl dies weniger bevorzugt ist.

Sowohl bei der Herstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden Urethangruppen aufweisenden Verbindungen als auch als deren Reaktionspartner können auch höher als  
5 difunktionelle aliphatische bzw. cycloaliphatische Polyisocyanate verwendet bzw. mitverwendet werden. Beispiele derartiger Polyisocyanate sind die Isocyanuratgruppen aufweisenden Trimerisierungsprodukte von Hexamethylen-  
diisocyanat oder 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-  
10 cyclohexylisocyanat.

Sowohl bei der Herstellung der Urethangruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien als auch als deren Reaktionspartner können beliebige Gemische der genannten Isocyanate eingesetzt werden, mit der Einschränkung, daß man als Reaktions-  
15 partner für die Urethangruppen aufweisenden Verbindungen zweckmäßigerweise auf die Mitverwendung von Monoisocyanaten verzichten wird, da bei deren Mitverwendung die NCO-Funktionalität der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte herab-  
gesetzt würde. Durch Wahl bestimmter Mischungsverhältnisse  
20 der Isocyanatkomponente kann ebenso wie durch Wahl des Mischungsverhältnisses verschiedener Hydroxylverbindungen die Funktionalität der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte variiert werden.

Erfindungswesentlich ist die Mitverwendung von Säuren bei  
25 der Umsetzung der Urethangruppen aufweisenden Verbindungen mit der Isocyanat-Komponente zu den entsprechenden Isocyanatgruppen aufweisenden Allophanaten. Bei diesen Säuren

handelt es sich um Protonen abspaltende starke Säuren, welche mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids reagieren, wobei die dem Isocyanat entsprechende Carbamidsäure und die Protonen abspaltende Säure die Säuren des gemischten Säureanhydrids darstellen. So reagieren derartige, für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Säuren HX (X = Säurerest nach Abspaltung des Protons) mit Isocyanaten Y-NCO zu Addukten der Formel Y-NH-CO-X, welche als gemischtes Anhydrid der Carbamidsäure Y-NH-COOH und der Säure HX anzusehen sind. Beispiele geeigneter Säuren sind Halogenwasserstoffe, wie z.B. Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff, Chlorsulfonsäure, Fluorsulfonsäure, Schwefelsäure, Alkansulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure oder perhalogenierte Alkansulfonsäuren wie z.B. Trifluormethansulfonsäure. Chlorwasserstoff ist die beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzende Säure.

Die Säuren werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in Mengen von 0,001-10,0, vorzugsweise 0,01-1,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner eingesetzt.

Die Säuren können dem Reaktionsgemisch nach beliebigen Methoden einverleibt werden. So ist es beispielsweise möglich, die Säure bereits der Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindung vor Herstellung der Urethangruppen

aufweisenden Verbindung zuzumischen, eine Variante, die eine bequeme Ausführungsform des Verfahrens insbesondere bei Verwendung von Chlorwasserstoff darstellt, da Chlorwasserstoff in vielen Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen leicht löslich ist und man somit auf das Einleiten kleiner Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs verzichten kann. Es ist jedoch auch möglich, die Säure zusammen mit der Isocyanat-Komponente entweder bereits bei der Bildung der Urethangruppen aufweisenden Verbindungen oder, falls im Zweistufenverfahren gearbeitet wird, bei der Herstellung der Allophanatgruppen aufweisenden Verbindungen aus separat hergestellter Urethangruppen aufweisender Verbindung und einer Polyisocyanat-Komponente zuzumischen. Selbstverständlich kann als Katalysator auch das Carbamidsäurechlorid, das sich von dem eingesetzten oder von einem anderen Isocyanat ableitet, eingesetzt werden. Auf eine zusätzliche Katalyse kann gegebenenfalls verzichtet werden, wenn als Diisocyanat Rohdestillate verwendet werden, die noch einen Restgehalt an hydrolysisierbarem Chlor von über 0,001 Gew.-%, vorwiegend in Form des Carbamidsäurechlorids, enthalten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im allgemeinen die Reaktionspartner in solchen Mengen eingesetzt, daß auf jede Urethangruppe der Urethangruppen aufweisenden Verbindung 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 12 Isocyanatgruppen der Polyisocyanat-Komponente, vorzugsweise des Diisocyanats entfallen. Im Falle der Herstellung der Urethangruppen aufweisenden Verbindung in situ wird dementsprechend ein entsprechender Überschuß der Isocyanat-Komponente, vorzugsweise Diisocyanat-Komponente, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen 90 und 140°C. Der Verlauf der erfindungsgemäßen Umsetzung kann durch Bestimmung des NCO-Gehalts des Reaktionsgemisches verfolgt werden. Die Reaktion kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt beispielsweise



durch Abkühlen auf Raumtemperatur oder durch Entfernung der katalytisch wirkenden Säure beispielsweise durch Anlegen von Vakuum abgebrochen werden. Diese letztgenannte Methode ist insbesondere bei Verwendung von gasförmigen Säuren möglich. Auch eine Desaktivierung des Säure-Katalysators durch Zugabe von Verbindungen, welche mit den Säuren unter Adduktbildung reagieren (beispielsweise Propylenoxid oder eine aktive ungesättigte Verbindung wie z.B. Styrol ist möglich.

- 10 Bei der bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Herstellung der Urethangruppen aufweisenden Ausgangsverbindung in situ wird im allgemeinen wie folgt verfahren:

Das vorzugsweise als Isocyanat-Komponente eingesetzte Diisocyanat wird bei 50-80°C vorgelegt und die Hydroxyl-Komponente in flüssiger Form unter gutem Rühren eingetropft. Soll für die Urethanbildung und die Allophanatbildung das gleiche Isocyanat bzw. Isocyanatgemisch verwendet werden, so setzt man es am einfachsten von Anfang an in einem solchen Überschuß ein, daß das NCO/OH-Verhältnis etwa zwischen 3:1 und 12:1 liegt.

Nach erfolgter Urethanreaktion - kontrolliert durch Bestimmung des NCO-Gehaltes - wird der Katalysator (im allgemeinen Chlorwasserstoff) zugegeben. Nun wird die Temperatur auf 90-140°C gesteigert und so lange gerührt, bis der NCO-Gehalt auf den für vollständige Allophanatisierung errechneten Wert abgesunken ist.

Bei Temperaturen von über 130°C ist es zweckmäßig, die Apparatur unter gelindem Überdruck zu halten, damit der Chlorwasserstoff nicht entweicht. Der Katalysator kann jedoch auch zusammen mit dem Isocyanat vorgelegt werden, 5 oder gemeinsam mit der Hydroxylverbindung eindosiert werden.

Nach beendeter Reaktion kann der Katalysator in einfacher Weise durch Andestillieren im Vakuum entfernt oder durch Zugabe äquivalenter Mengen Propylenoxid oder einer aktiven 10 ungesättigten Verbindung addiert werden. Falls das Allophanatgruppen enthaltende Polyisocyanat von überschüssigem Diisocyanat befreit werden soll, geschieht dies entweder durch Dünnschichtdestillation oder durch fraktionierte 15 Extraktion, beispielsweise unter Verwendung von n-Hexan oder Cyclohexan als Extraktionsmittel. Im ersten Fall kann der Chlorwasserstoff im Rohprodukt belassen werden, weil er zusammen mit dem Diisocyanat abdestilliert und hinterher im Destillat enthalten ist. Dieses kann anschließend für einen erneuten Ansatz verwendet werden.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im allgemeinen Art und Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien so gewählt, daß mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisende Allophanate, d.h. Allophanatpolyisocyanate als 25 Verfahrensprodukte entstehen. Derartige erfindungsgemäße Verfahrensprodukte zeichnen sich durch eine hervorragende Stabilität während der Dünnschichtbehandlung auch bei Temperaturen von 180°C und mehr aus. Es treten nicht die bei Polyisocyanaten mit Biuretstruktur beobachteten Neben-

und Äquilibrierungsreaktionen ein, die zu lästigen Anbackungen und zur Erhöhung der Viskosität führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für eine kontinuierliche Durchführung. Hierbei werden zweckmäßigerweise  
5 mehrere Reaktoren in Form einer Kaskade hintereinandergeschaltet. In den ersten Reaktor werden kontinuierlich Diisocyanat, Hydroxylverbindung und Katalysator einge-  
siert. Durch Einstellung von Temperatur und Durchsatz wird erreicht, daß die Reaktion bei Verlassen des letzten  
10 Reaktors vollständig ist. Das Rohprodukt durchläuft anschließend einen Dünnschichtverdampfer, wo es von überschüssigem Diisocyanat befreit wird. Dieses wird in den ersten Reaktor zurückgeführt.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Allophanatpolyisocyanate  
15 können gegebenenfalls nach Entfernung überschüssigen Diisocyanats zur Herstellung Polyurethan-Schaumstoffen, Elastomeren, Duromeren, Beschichtungen und Verklebungen eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind sie als Rohstoffe für hochwertige,  
20 lichtstabile, wetterfeste Lackierungen eventuell in Kombination mit hydroxylfunktionellen höhermolekularen Verbindungen. Hierbei zeichnen sich die Allophanatpolyisocyanate im Vergleich zu Polyisocyanaten mit Urethan-, Biuret- oder Isocyanuratstruktur durch ihre gute Verträglichkeit mit  
25 handelsüblichen Polyacrylaten aus.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den vielfältigen Variationsmöglichkeiten insbesondere

bezüglich Art und Mengenverhältnis der preiswerten Ausgangsmaterialien (Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen) zu sehen. So kann z.B. die NCO-Funktionalität der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte je nach Wahl der Hydroxyl-  
5 verbindung in weiten Grenzen gesteuert werden. Der Einsatz von Fettalkoholen ergibt Produkte mit guter Benzinslöslichkeit. Durch Verwendung von cycloaliphatischen oder aromatischen Hydroxylverbindungen wird eine hervorragende Härte der Lackierungen erreicht.

- 10 Insbesondere ist auch die ausgezeichnete Lagerstabilität der erfindungsgemäßen, von überschüssigem Ausgangsisocyanat befreiten, Allophanatpolyisocyanate hervorzuheben. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte zeigen keinerlei Tendenz zur Abspaltung von monomerem Ausgangsisocyanat  
15 und unterscheiden sich insbesondere in diesem Punkt vorteilhaft von den bekannten Biurethgruppen aufweisenden Polyisocyanaten.

Durch folgende Beispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1

In einem 3 l-Dreihalskolben wurden zu 2016 g (12 Mol) Hexamethylendiisocyanat bei 70°C im Verlauf von 30 Minuten 150 g (1 Mol) Triäthylenglykol zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten bei 70°C betrug der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung 42,65 %, was vollständiger Umsetzung der OH-Gruppen zu Urethangruppen entspricht. Nun wurden 7 g Chlorwasserstoff eingeleitet und die Temperatur auf 100°C erhöht. Nach 8,5 Stunden entsprach der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung mit 38,8 % einer vollständigen Umsetzung der Urethangruppen zu Allophanatgruppen. Das Rohprodukt wurde einer Dünnschichtdestillation unterworfen. Es wurden 900 g eines fahlgelben Produktes mit einer Viskosität von 1200 cP/25°C und einen NCO-Gehalt von 19,3 % erhalten. Das Präparat wurde gelchromatographisch auf seine Zusammensetzung untersucht (Tabelle 1).

Vergleichsbeispiele analog GB-PS 994 890

A) (ohne Katalysator wie in Beispiel 1 des britischen Patents)

Wie im vorstehenden Beispiel 1 wurde zunächst eine Lösung des Bisurethans in überschüssigem Hexamethylendiisocyanat hergestellt. Ein weiterer Abfall des NCO-Gehaltes bis zu dem für vollständige Allophanatisierung berechneten Wert von 38,8 % konnte erst nach 48 Stunden bei 135-145°C erreicht werden. Das Gemisch hatte sich in dieser Zeit stark verfärbt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 aufgearbeitet und analysiert (Tabelle 1).  
Viskosität: 1330 cP/25°C;  
NCO-Gehalt: 19,5 %.

- B) (Zink-Naphtenat als Katalysator wie in Beispiel 5 der GB-PS)

Wie in vorstehendem Beispiel 1 wurde die Urethanlösung  
bereitet und dann mit 2,3 g Zinknaphtenat versetzt.  
5 Im Verlauf von 8 Stunden bei 50°C sank der NCO-Gehalt  
auf 38,8 %. Nach Aufarbeitung: (Analyse Tabelle 1)  
Viskosität: 1350 cP/25°C;  
NCO-Gehalt: 20,4 %;  
Farbe: braungelb.

- 10 C) (Tertiäres Amin als Katalysator wie in Beispiel 4 der GB-PS)

Nach Zusatz von 2,3 g Diazabicyclooctan zur Urethanlösung  
wurde zunächst 24 Stunden auf 70°C geheizt. Der theore-  
tische NCO-Abfall wurde aber erst nach weiteren 16 Stun-  
den bei 120°C erreicht. Nach Aufarbeitung wurde ein tief-  
15 gelbes Öl der Viskosität von 1050 cP/25°C mit einem  
NCO-Gehalt von 20,2 % erhalten (Analyse Tabelle 1).

Tabelle 1 (Gelchromatographische Analyse)

| Komponente<br>(Gew.%)   | Beispiel 1 | Vergleichsbeispiele |      |      |
|---|------------|---------------------|------|------|
|   |            | A                   | B    | C    |
| Hexamethylen-diisocyanat  | 0,5        | 0,6                 | 0,7  | 0,5  |
| Dimeres Diisocyanat   | 1,5        | 5,8                 | 1,5  | 6,3  |
| Trimeres Diisocyanat  | 1,0        | 7,3                 | 10,6 | 11,3 |
| Bisurethan aus 1 Mol Tri-<br>äthylenglykol und 2 Mol<br>Diisocyanat               | -          | 6,8                 | 10,3 | 10,3 |
| Menourethan-Monoallophanat<br>aus 1 Mol Triäthylenglykol<br>und 3 Mol Diisocyanat | 7,0        | 18,3                | 9,8  | 15,6 |
| Bisallophanat aus 1 Mol<br>Triäthylenglykol und<br>4 Mol Diisocyanat              | 44,7       | 16,5                | 20,8 | 12,2 |
| Summe aller Polymer-homo-<br>loger Verbindungen                                   | 45,3       | 44,7                | 46,3 | 43,8 |

Vergleichsbeispiele analog DAS 2 009 179 und 2 040 645, in denen die Herstellung aromatischer Allophanat-Polyisocyanate beschrieben wird.

- 5 D) Aus 1008 g (6 Mol) Hexamethylendiisocyanat und 106 g (1 Mol) Diäthylenglykol wurde zunächst bei 70°C eine Urethanlösung bereitet (NCO-Gehalt: 36,85 %). Nach Zugabe von 0,7 g p-Toluolsulfonsäuremethylester wurde unter Überleiten von trockenem Stickstoff die Temperatur auf 160°C gesteigert. Nach 50 Stunden war der NCO-Gehalt auf 33,5 % gefallen (berechnet für vollständige Allophanatisierung 30,1 %). Da das Reaktionsgemisch sehr stark verfärbt war, wurde der Ansatz zu diesem Zeitpunkt abgebrochen. Eine IR-spektroskopische Analyse ergab einen deutlichen Gehalt an Uretidion- und Isocyanuratgruppen.
- 15
- 20 E) Aus 1008 g (6 Mol) Hexamethylendiisocyanat und 57 g (0,75 Mol) 1,2-Propylenglykol wurde bei 70°C eine Urethanlösung bereitet (NCO-Gehalt: 41,4 %). Nach Zugabe von 1 g p-Toluolsulfonsäuremethylester und 0,2 g Zinkacetylacetonat wurde die Temperatur allmählich auf 110-120°C gesteigert. Im Verlauf von 36 Stunden fiel der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung auf 38,1 % ab (ber.: für vollständige Allophanatisierung 35,45 %). Der Ansatz war gelbbraun verfärbt; ein IR-Spektrum zeigte eine starke Isocyanurat-Bande.
- 25

Bei dem Versuch, die NCO-Abnahme bei 150-160°C zu vervollständigen, trat plötzlich unter exothermer Reaktion und Gasentwicklung eine vollständige Verquellung des Reaktionsgemisches ein.



Beispiel 2

512 g (9 Mol) Hexamethyldiisocyanat wurden bei 100°C mit 120 g (0,5 Mol) aufgeschmolzenem 2,2-Bis(4-hydroxy-cyclohexyl)-propan versetzt. Anschließend wurde ebenfalls bei 100°C eine Lösung von 4 g Chlorwasserstoff in 16 g (0,5 Mol) Methanol zugetropft. Nach weiteren 9 Stunden unter Stickstoff bei 100°C betrug der NCO-Gehalt 38,27 % (berechnet für vollständige Allophanatbildung 38,4 %). Der Ansatz wurde anschließend mit 8 g Propylenoxid bei 50°C 15 Minuten lang verrührt. Danach war kein hydrolysierbares Chlor mehr festzustellen. Nach Entgasen im Vakuum wurde das Rohprodukt der Dünnschichtdestillation bei 170°C/0,5 mm unterworfen. Man erhielt 630 g eines farblosen Öls mit einer Viskosität von 11.600 cP/25°C und einem NCO-Gehalt von 17,4 %. Der Restgehalt an Hexamethyldiisocyanat betrug 0,48 %.

Beispiel 3

In 3024 g (18 Mol) Hexamethyldiisocyanat wurden bei 90°C 4 g Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend tropfte man 180 g (2 Mol) 1,4-Butandiol zu. Nach einer weiteren Stunde wurde die Temperatur auf 100°C erhöht. Nach 8 Stunden unter Stickstoff war der NCO-Gehalt der Mischung auf den für vollständige Allophanatbildung errechneten Wert von 36,8 % gefallen. Nach Verrühren mit 10 g Propylenoxid bei 50°C wurde das Produkt im Vakuum entgast und der Destillation im Dünnschichtverdampfer unterworfen. Man erhielt 1415 g einer bläugelben Flüssigkeit. (Destillat: 1750 g Hexamethyldiisocyanat).

Viskosität: 6500 cP/25°C;

NCO-Gehalt: 18,6 %;

Restgehalt an Diisocyanat: 0,65 %.

Das IR-Spektrum zeigte Spuren von Uretidion- und keine Isocyanuratgruppen an. Eine Probe des Produkts wurde 50 Tage lang bei 50°C gelagert. Danach wurde der Restgehalt an Hexamethylen-diisocyanat zu 0,66 % ermittelt.

#### Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden aus 3024 g (18 Mol) Hexamethylen-  
10 diisocyanat, 201 g (1,5 Mol) Trimethylolpropan und 8 g  
Bromwasserstoff als Katalysator 1480 g eines hochvisko-  
sen, hochfunktionellen Allophanatpolyisocyanats herge-  
stellt, das 80 %ig in Xylol/Äthylglykolacetat (1:1) ge-  
löst eine Viskosität von 2800 cP/25°C und einen NCO-  
15 Gehalt von 18,2 % hatte.

#### Beispiel 5

2150 g (1 Mol) eines auf n-Butanol gestarteten Polyäthers  
aus 80 Mol-% Äthylenoxid und 20 Mol-% Propylenoxid wurden  
mit 1008 g (6 Mol) Hexamethylen-diisocyanat und 4 g Chlor-  
20 wasserstoff versetzt. Nach 12 Stunden bei 110°C war die  
Allophanatreaktion abgeschlossen. Man erhielt nach Dünn-  
schichtbehandlung 2300 g eines blaßgelben Öls der Vis-  
kosität 1200 cP/25°C mit einem NCO-Gehalt von 3,2 %, das  
nach einiger Zeit wachsartig erstarrte.

#### 25 Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden aus 3024 g (18 Mol) Hexamethylen-

diisocyanat, 261 g (4,5 Mol) Allylalkohol und 7 g Chlorwasserstoff als Katalysator ein bifunktionelles Allophanat mit einer Viskosität von 200 cP/25°C und einem NCO-Gehalt von 17,8 % hergestellt.

#### 5 Beispiel 7

228 g (1 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan wurden aufgeschmolzen und aus einem beheizten Tropftrichter zu 2016 g (12 Mol) Hexamethyldiisocyanat bei 100°C getropft. Anschließend wurden 5 g Chlorwasserstoff eingeleitet und 5 Stunden bei 110°C unter Stickstoff gerührt. Danach war die Allophanatreaktion beendet (NCO-Gehalt: 37,5 %). Nach zweimaliger Dünnschichtdestillation erhielt man 730 g eines viskosen Öls (Viskosität: 124 000 cP/25°C), das sich nach einigem Stehen verfestigte (Erweichungspunkt: 45-47°C). Der NCO-Gehalt betrug 16,03 %. Der Gehalt an freiem Hexamethyldiisocyanat von 0,8 % stieg bei der 30-tägigen Lagerung bei 50°C nicht an (0,78 %).

#### Beispiel 8

1332 g (6 Mol) 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanat-1 wurden bei 100°C mit einem Gemisch aus 59 g (0,5 Mol) Hexandiol-1,6 und 37 g n-Butanol versetzt. Nach einer Stunde wurden 18 g Chlorwasserstoff eingeleitet und die Temperatur auf 120°C gesteigert. Nach 18 Stunden war die Allophanatreaktion beendet (NCO-Gehalt 27,6 %). Nach Dünnschichtdestillation bei 190°C und 0,4 mm erhielt man ein helles Harz, das 80 %ig in Äthylglykolacetat gelöst eine Viskosität von 890 cP bei 25°C und einen NCO-Gehalt von 10,2 % hatte.

Beispiel 9

- Durch Reaktion von 630 g (3 Mol) 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanat mit 30 g (0,3 Mol) Butandiol-1,4 und 1,5 g Chlorwasserstoff während 6 Stunden bei 110°C und anschließende Dünnschichtdestillation wurden 360 g eines hochviskosen farblosen Öls erhalten.
- 5 Viskosität: 150 000 cP/25°C;  
NCO-Gehalt: 15,3 %.

Beispiel 10

- 10 Aus 678 g (3 Mol) 6-Isocyanatohexansäure-2-isocyanatoäthylester, 39 g Hexandiol-1,6 (0,3 Mol) und 1,5 g Chlorwasserstoff wurde in 5 Stunden bei 110°C ein Rohprodukt hergestellt, das nach Dünnschichtdestillation ein helles Öl der Viskosität 28 000 cP/25°C ergab (NCO-Gehalt: 14,7 %).

15 Beispiel 11

- Aus 3024 g (18 Mol) Hexamethylen-diisocyanat und 152 g (2 Mol) 1,2-Propandiol wurde bei 70°C eine Urethanlösung in überschüssigem Diisocyanat bereitet. Je 380 g des Gemisches wurden mit verschiedenen Katalysatoren erhitzt,
- 20 bis der für vollständige Allophanatisierung errechnete NCO-Gehalt erreicht war. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 2

| Katalysator        | Menge | Art der Zugabe                   | Reaktionszeit | Temperatur |
|--------------------|-------|----------------------------------|---------------|------------|
| Schwefelsäure      | 1,0 g | in 5 g Propylen-glykol           | 5 h           | 110°C      |
| Thiohansulfonsäure | 1,0 g | in 10 ml Methylen-chlorid gelöst | 4 h           | 110°C      |
| Methansulfonsäure  | 0,8 g | in Substanz                      | 10 h          | 110°C      |

Die erhaltenen Produkte zeigten im IR-Spektrum keine Iso-cyanurat- oder Uretidion-Bande.

Beispiel 12 (Verwendungsbeispiel)

- 154 g einer 65 %igen Lösung eines Polyesters aus 6 Mol  
 5 Phthalsäureanhydrid und 7 Mol Trimethylolpropan (Hydroxyl-  
 gehalt 8 %) in Äthylglycolacetat/Xylol (1:1) wurden nach  
 Zugabe von 1 g eines tertiären Amins als Katalysator und  
 0,4 g Cellulose-butyrat-propionat als Verlaufmittel mit  
 220 g eines Lösungsmittelgemisches aus Methyläthylketon,  
 10 Butylacetat, Äthylglycolacetat und Toluol (4:1:4:1) ver-  
 dünnt. Hierzu wurden 152 g einer 75 %igen Lösung des  
 Polyisocyanats aus Beispiel 2 in Äthylglycolacetat/Xylol  
 (1:1) gegeben (NCO/OH-Molverhältnis = 1:1). Die fertige  
 Lacklösung wurde dann auf Stahlbleche aufgetragen, wo die  
 15 Lackfilme bei Raumtemperatur aushärteten. Die durchge-  
 härteten Klarlackfilme waren kratzfest, elastisch und  
 gegen Lösungsmittel wie Toluol, Äthylglycolacetat, Äthyl-  
 acetat oder Aceton beständig. Sie hatten ferner folgende  
 Eigenschaften:

|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Schichtdicke                 | ca. 50 $\mu$ |
| Erichsentiefung (DIN 53 156) |              |
| nach 6 Tagen                 | 8,7 mm       |
| nach 9 Tagen                 | 8,6 mm       |
| Pendelhärte (DIN 53 157)     |              |
| nach 6 Tagen                 | 238 Sekunden |
| nach 8 Tagen                 | 220 Sekunden |
| nach 14 Tagen                | 227 Sekunden |

#### Beispiel 13 (Verwendungsbeispiel)

Es wurden 154 g der im Beispiel beschriebenen Polyesterlösung mit 100 g Titandioxid (Rutiltyp) zu einer Paste verarbeitet. Dieser Paste wurden neben Katalysator und 5 Verlaufmittel 140 g des schon beschriebenen Lösungsmittelgemisches zugefügt. Die so erhaltene Mischung wurde mit 152 g einer 75 %igen Lösung des Polyisocyanats aus Beispiel in Äthylglycolacetat/Xylol (1:1) versetzt und in dünner Schicht auf Stahlbleche aufgetragen. Die pigmenthaltigen Lackfilme härteten bei Raumtemperatur durch. Sie zeichnen sich durch Kratzfestigkeit und Lösungsmittelresistenz aus und hatten verglichen mit den Klarlackfilmen folgende Eigenschaften:

|                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Schichtdicke                 | ca. 50 $\mu$ |
| Erichsentiefung (DIN 53 156) |              |
| nach 6 Tagen                 | 8,1 mm       |
| nach 9 Tagen                 | 8,0 mm       |

0000194

- 30 -

Pendelhärte (DIN 53 157)  
nach 6 Tagen  
nach 9 Tagen  
nach 14 Tagen

193 Sekunden  
187 Sekunden  
192 Sekunden

Ca A 18 211

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von aliphatisch und/oder cyclo-  
aliphatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisenden  
Allophanaten durch Umsetzung von Urethangruppen aufwei-  
senden organischen Verbindungen mit organischen Poly-  
isocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch  
gebundenen Isocyanatgruppen, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung in Gegenwart von starken, mit  
aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Isocyanaten ein  
gemischtes Carbamidsäureanhydrid bildenden Säuren durch-  
führt.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Säuren in einer Menge von 0,001-10 Gew.-%, bezo-  
gen auf das Polyisocyanat, einsetzt.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß man als Säure Halogenwasserstoff verwendet.





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT  
0000194

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0239

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |  |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. <sup>3</sup> )   |
|------------------------|--|-------------------|--|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                        | betrifft Anspruch |  |
| A                      | THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY,<br>Band 26, Seite 3004-3005 (1961)<br>* Vollständiger Artikel *<br>----- | 1                 | C 07 C 127/22  |
|                        |  |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )   |
|                        |  |                   | C 07 C 127/22  |
|                        |  |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |
|                        |  |                   | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X                      | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                 |                   |  |
| Recherchenort          | Abschlußdatum der Recherche  |                   | Prüfer   |
| Den Haag               | 22-08-1978   |                   | GAUTIER  |

**This Page Blank (uspto)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**